

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08295850 A**

(43) Date of publication of application: **12.11.96**

(51) Int. Cl. **C09J 4/00**

(21) Application number: **07102628**

(22) Date of filing: **28.04.95**

(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(72) Inventor: **IKEGAMI YUKIHIRO  
KASAI TOSHIHIRO**

**(54) ACRYLIC SOL**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain an acrylic sol not evolving a hydrogen chloride gas during incineration, excellent in compatibility with a plasticizer, film forming properties and storage stability.

**CONSTITUTION:** This acrylic sol comprises (I) an acrylic polymer particle consisting of constituent units composed of (a-1) a specific (meth)acrylate unit excellent in compatibility with a plasticizer, (b-1) a

prescribed methacrylate unit having low compatibility with a plasticizer and (b-2) a specific unsaturated carboxylic acid unit and having the constitution ratio of the component (a-1) decreasing from the central part toward the outermost part of the acrylic polymer particle (I) in multiple stages or continuously and the constituent ratios of the components (b-1) and (b-2) increasing from the central part toward the outermost part of the acrylic polymer particle in multiple stages of continuously, (II) a plasticizer and (III) a filler.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-295850

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 4/00	J B K		C 0 9 J 4/00 J B K	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-102628

(22) 出願日 平成7年(1995)4月26日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 池上 幸弘

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 笠井 俊宏

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(54) 【発明の名称】 アクリルソル

(57) 【要約】

【目的】 焼却時に塩化水素ガスを発生することがなく、可塑剤との相溶性、造膜性及び貯蔵安定性に優れたアクリルソルを得る。

【構成】 可塑剤と相溶性が良好な特定(メタ)アクリレート単位(a-1)と、可塑剤との相溶性が低い特定メタアクリレート単位(b-1)及び特定不飽和カルボン酸単位(b-2)とを含む構成単位から構成され、且つ(a-1)成分の構成比率がアクリル重合体粒子(I)の中心部から最外部にむけて多段階もしくは連続的に減少し、(b-1)及び(b-2)の構成比率がアクリル重合体粒子(I)の中心部から最外部に向けて多段階もしくは連続的に増加するアクリル重合体粒子(I)、可塑剤(II)及び充填剤(III)を含有するアクリルソル。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アクリル重合体粒子（I）、可塑剤（II）および充填剤（III）を含有するアクリルソルにおいて、該アクリル重合体粒子（I）が、粒子の中心部から最外部に向けて、その構成単位の構成比率が多段階もしくは連続的に変化するグラジエント型構造を有することを特徴とするアクリルソル。

【請求項2】アクリル重合体粒子（I）が、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート及び*tert*-ブチルアクリレートから選ばれる少なくとも1種の（メタ）アクリレート単位（a-1）、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートから選ばれる少なくとも一種のメタクリレート単位（b-1）、及びメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも一種の不飽和カルボン酸単位（b-2）とから少なくとも構成され、該（メタ）アクリレート単位（a-1）の構成比率がアクリル重合体粒子（I）の中心部から最外部にむけて多段階もしくは連続的に減少し、該メタクリレート単位（b-1）及び不飽和カルボン酸単位（b-2）の構成比率がアクリル重合体粒子（I）の中心部から最外部にむけて多段階もしくは連続的に増加することを特徴とする請求項1記載のアクリルソル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリル重合体粒子、可塑剤および充填剤からなるアクリルプラスチゾル、およびこれに有機溶剤を加えたアクリルオルガノソルに関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、工業的に広く用いられているプラスチゾルは、ポリ塩化ビニルパウダーと充填剤を可塑剤に分散させて得られる塩ビゾルを主成分とし、さらに、用途により顔料、熱安定剤、発泡剤、希釈剤などを含むものが一般的である。このプラスチゾルは、自動車、カーペット、壁紙、床等の種々の分野で用いられている。

【0003】一方、環境問題の点から、焼却時に塩化水素ガスを発生させる塩ビゾル関連製品は、オゾン層の破壊、酸性雨の原因となるばかりでなく、焼却炉を著しく損傷させ、さらにダイオキシンという有害物質を発生するという深刻な問題点を有しており、各種商品分野で塩ビゾルに替わるプラスチゾルの出現が待たれていた。

【0004】この要求に対し、焼却時に塩化水素ガスを発生しないプラスチゾルとして、特公昭55-16177号公報に、アクリルソル組成物が提案されている。これは均一組成系のアクリルポリマー粒子を用いたものであり、ジオクチルフタレートのような汎用可塑剤を用い

た場合、前記粒子への溶解性が高く、混合後数分間でアクリルソルの粘度上昇が起きて塗工不能となるため、実用上使用することができない。また、アクリルソルの塗工安定性および貯蔵安定性を向上するために、アクリルポリマーに溶解性の低いモノマー成分を共重合させたものが提案されているが、これは、硬化後の塗膜表面に可塑剤がブリードアウトしやすいという問題点を有している。このように、従来のアクリルソルでは、焼却時に塩化水素ガスを発生しないものの、塗工特性と貯蔵時に増粘しないといった貯蔵安定性等の実用性能を満足できないのが現状である。

【0005】また、特開平6-25365号公報では、可塑剤と良好な相溶性を有するスチレンポリマーをコア層に、可塑剤と非相溶性を有するメチルメタクリレート、不飽和カルボン酸及び不飽和アルコールの共重合ポリマーをシェル層とすることを特徴としたプラスチゾルが開示されている。しかしながら、このようにコア層とシェル層が、可塑剤との相溶性の異なる2種類のモノマー単位から構成された複層構造を有している場合には、高温、短時間加熱というゲル化条件で形成した硬化塗膜は、本質的に可塑剤との相溶性が不足し、且つコア・シェル構造のポリマーの相溶性も不足するため該ポリマー内で層分離現象を起こしやすく、脆くなる。特に、発泡剤により成膜時に気泡セルを形成させる場合には、ゲル化膜の不良は顕著となり、塩ビゾル製品に比べ、極めて可撓性が不足した塗膜となる。さらに、このようなプラスチゾルでは、可塑剤としてリン酸エステル系を使用し、且つエステル部に芳香環を有するような限られた条件下でのみ、良好な硬化塗膜を形成できるというものであり、塩ビゾルで汎用されている安価なジオクチルフタレートやジイソノニルフタレート等の可塑剤は、塗膜上に可塑剤のブリードアウトが発生するため使用することができなかった。

【0006】そこで、可塑剤のブリードアウトの対策として、本発明者らは可塑剤と相溶性の高いポリマーをコア部に多く配合したプラスチゾルを試みたが、可塑剤によりポリマーが膨潤・溶解し、ゾル粘度が増加するため、長期分散安定性が不十分であり、未だ十分に満足できるものではなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、焼却時に塩化水素ガスを発生することなく、かつジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート等の安価で工業的に有利な汎用のジアルキルフタレート系可塑剤の使用が可能であり、室温条件下では可塑剤に対する分散安定性が良く粘度変化が少なく、高温条件下では容易に溶解・ゲル化するとともに、可塑剤のブリードアウトがなく可撓性の良好な硬化塗膜を形成できるプラスチゾルを提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、特定のモノマー単位の構成比率が粒子中心部から最外部に向けて多段階もしくは連続的に変化するグラジエント型構造を有するアクリル重合体粒子とすることにより、上記課題を解決できることを見だし、本発明に至った。すなわち、本発明は、アクリル重合体粒子(I)、可塑剤(II)および充填剤(III)を含有するアクリルゾルにおいて、該アクリル重合体粒子(I)が、粒子の中心部から最外部に向けて、その構成単位の構成比率が多段階もしくは連続的に変化するグラジエント型構造を有するアクリルゾルにある。

【0009】以下、本発明のアクリルゾルについて、詳細に説明する。本発明のアクリルゾルは、アクリル重合体粒子(I)、可塑剤(II)および充填剤(III)からなる。この(I)成分のアクリル重合体粒子は、少なくとも可塑剤と相溶性が良好な(メタ)アクリレート単位(a-1)と可塑剤との相溶性が低いメタアクリレート単位(b-1)及びメチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートから選ばれる少なくとも一種のメタクリレート単位(b-1)、及びメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも一種のカルボン酸単位(b-2)とから構成され、これらの構成単位の構成比率が粒子中心部から最外部に向けて、多段的もしくは連続的に変化するグラジエント型構造を有する。具体的には、(メタ)アクリレート単位(a-1)の構成比率がアクリル重合体粒子(I)の中心部から最外部にむけて多段階もしくは連続的に減少し、該メタクリレート単位(b-1)及び不飽和カルボン酸単位(b-2)の構成比率がアクリル重合体粒子(I)の中心部から最外部にむけて多段階もしくは連続的に増加する、グラジエント型構造を有する。このような構造にすることにより、100℃以上の加熱で可塑剤が拡散してゲル化し、硬化塗膜を形成することができるアクリルゾルを得ることができる。

【0010】本発明の(I)成分であるアクリル重合体粒子の分子量は、用途によって異なるが、重量平均分子量で10,000~2,000,000が好ましい。これは、重量平均分子量が10,000より小さい場合には、得られたアクリル重合体粒子は可塑剤に溶解しやすくなる傾向にあり、重量平均分子量が2,000,000より大きい場合には、乳化重合でアクリル重合体粒子を製造することが難しくなる傾向にあるためである。

【0011】この(I)成分の粒子径は、加熱成膜性と貯蔵安定性のバランスの点から、一次粒子及び/又は一次粒子が凝集した二次粒子で0.1~100μmであることが好ましく、さらに好ましくは3~30μmである。この粒子径が大き過ぎると、加熱成膜時に可塑剤の拡散が不良となり、完全なゲル化が起こらない傾向にある。また、粒子径が小さすぎるとアクリルゾルの貯蔵安定性が不十分となる傾向にある。そこで要求性能に合

せ、粒子径を最適化することが好ましい。

【0012】本発明に用いるアクリル重合体粒子(I)の製造方法は、その粒子構造が中心部から最外部に向けて特定のモノマーからなる構成単位の構成比率が多段階もしくは連続的に変化する構造となるものであれば特に限定されるものではないが、アクリル重合体粒子(I)を含むエマルションが効率よく得られる点では、乳化重合法が特に好ましい。得られたアクリル重合体粒子(I)を含有するエマルションは、例えばスプレードライ法、もしくは酸又は塩析により凝固・乾燥させることによって、本発明のアクリル重合体粒子(I)が得られる。

【0013】本発明に用いるアクリル重合体粒子(I)を構成する(メタ)アクリレート単位(a-1)は、可塑剤との親和性が高い成分であり、この具体例としては、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、及びtert-ブチルアクリレート等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を併用して用いても良い。

【0014】また、本発明に用いるアクリル重合体粒子(I)を構成するメタクリレート単位(b-1)は、可塑剤との相溶性の低い成分であり、具体例として、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートが挙げられ、これらのいずれか一方あるいは両方を使用することができる。(b-2)成分である不飽和カルボン酸単位としては、具体例として、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸が挙げられ、これらを単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0015】本発明に用いるアクリル重合体粒子(I)においては、前述のようなグラジエント構造を形成させるために、前記(メタ)アクリレート成分(a-1)を含むモノマー混合物(I-a)と、前記メタクリレート成分(b-1)及び前記不飽和カルボン酸成分を含むモノマー混合物(I-b)とを、その配合割合を多段的または連続的に変化させながら重合を行うことが好ましい。

【0016】モノマー混合物(I-a)としては、(a-1)成分の他に、可塑剤との相溶性が良好な成分として不飽和カルボン酸成分(a-2)を混合してもよい。また、可塑剤との相溶性及び貯蔵安定性のバランスを調整するために、成分(a-1)成分および(a-2)成分以外のモノマー成分(a-3)を混合してもよい。

【0017】この(a-2)成分である不飽和カルボン酸の具体例としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸等から選ばれる少なくとも一種の不飽和カルボン酸が挙げられる。

【0018】また(a-3)成分である(a-1)成分と(a-

2) 成分以外のモノマーの具体例としては、炭素数1～13のアルコールの(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジメチルメタクリルアミド、N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、N-ジエチルアミノエチルメタアクリレート、酢酸ビニル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、ジビニルベンゼン、グリシジルメタアクリレート、アリルメタアクリレートなどが挙げられる。これらは一種又は2種以上を併用して用いても良い。

【0019】これら(a-1)成分、(a-2)成分及び(a-3)成分の比率は、硬化塗膜の可撓性の点から(a-1)/(a-2)/(a-3)=50～100/0～40/0～40(重量%)であることが好ましい。特に好ましくは、(a-1)/(a-2)/(a-3)=70～90/0～5/0～5(重量%)である。

【0020】また、モノマー混合物(I-b)としては、(b-1)成分の他に、可塑剤との相溶性が低い成分として不飽和カルボン酸単位(b-2)を混合してもよい。また、可塑剤との相溶性及び貯蔵安定性のバランスを調整する目的で(b-1)成分と(b-2)成分以外のモノマー単位(b-3)を混合して用いてもよい。

【0021】(b-2)成分の具体例としては、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

【0022】また、(b-3)成分の具体例としては、炭素数1～13のアルコールの(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジメチルメタクリルアミド、N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、N-ジエチルアミノエチルメタアクリレート、酢酸ビニル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、ジビニルベンゼン、グリシジルメタアクリレート、アリルメタアクリレートなどが挙げられる。これらは一種又は2種以上を併用して用いても良い。

【0023】これら(b-1)成分、(b-2)成分、及び(b-3)成分の比率は、アクリルゾルの貯蔵安定性の点で、(b-1)/(b-2)/(b-3)=60.5～99.5/0.5～10/0～29.5(重量%)であることが好ましい。特に好ましくは、(b-1)/(b-2)/(b-3)=75～99/1～5/0～20(重量%)である。

【0024】本発明のアクリル重合体粒子(I)において、モノマー混合物(I-a)とモノマー混合物(I-b)の混合

比率は、混合するモノマーの選択により異なるが、可塑剤との相溶性、本発明のアクリルゾルの造膜性、貯蔵安定性、等の目的性能を考慮すると、(I-a)/(I-b)=30/70～70/30が好ましい。

【0025】本発明の(II)成分である可塑剤は、特に限定されないが、通常塩ビゾルで汎用されているジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレートなどの溶解力の高いジアルキルフタレート系可塑剤を使用することができる。特にジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート等が、安価で工業的にも好ましい。

【0026】本発明に用いる可塑剤(II)の使用量は、アクリル重合体粒子(I)100重量部に対して50～500重量部であることが好ましい。この可塑剤の使用量が(I)成分100重量部に対して50重量部より少ないと、アクリルゾルの粘度が高くなり塗工不能となる場合があり、500重量部より多い場合には、可塑剤の含有量が多くなりすぎて、ゲル化させた硬化被膜は可塑剤がブリードアウトしやすくなる傾向にある。

【0027】本発明に用いる充填剤(III)は、アクリルゾルを増量し、着色することにより隠蔽性を付与できる成分であれば、特に限定しない。この具体例としては、炭酸カルシウム、パラिता、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪藻土、カオリン、タルク、ベントナイト、ガラス粉末、砂、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、二酸化チタン、カーボンブラック、金属石けん、染料、顔料等が挙げられる。特に好ましくは、アクリルゾルを増量する目的で、炭酸カルシウム、二酸化チタン等が挙げられる。

【0028】本発明に用いる(III)成分の使用割合は、アクリル重合体粒子(I)100重量部に対して50～500重量部であることが好ましい。この使用量がアクリル重合体粒子100重量部に対して50重量部より少ない場合には、アクリルゾルの各種性能が発現しにくくなる傾向にあり、500重量部より多い場合には、アクリルゾルの粘度が高くなりすぎる傾向にある。

【0029】本発明のアクリルゾルには、前記(I)～(III)成分の他に、希釈剤として例えば、ミネラルターベン等を加えてオルガノゾルとすることもできる。更に目的に応じて、接着促進剤、レベリング剤、タック防止剤、離型剤、消泡剤、発泡剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、香料等の各種の添加剤を配合することができる。

【0030】本発明のアクリルゾルは各種用途で適用することができ、例えば刷毛塗り法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、ナイフコーティング法、ロールコーティング法、カーテンフローコーティング法、静電コーティング法等で用いられるコーティング材料や、ディップモールディング法、キャストモールディング法、スラッシュモールディング法、ローテーショ

7

ナルモールディング法等で用いられる成型用材料として用いることができる。

【0031】本発明のアクリルゾルを用いてゲル化させて得られる硬化塗膜は、ゲル形成温度が70～260℃の範囲であれば処理時間が30秒～90分の範囲で形成することができ、アクリルゾルの組成により適宜この範囲の条件を適宜選択して行えばよい。また、用途によっては、得られた硬化塗膜に、印刷、エンボス加工、発泡処理を行うこともできる。

【0032】本発明のアクリルゾルは、塗料、インキ、接着剤、粘着剤、シーリング剤等に应用でき、雑貨、玩具、工業部品、電気部品等の成型品にも応用できる。また、例えば紙や布等に適用すると、人工皮革、敷物、医療、防水シート等を得ることができ、金属板に適用すれば防蝕性金属板とすることができる。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。但し、実施例中の部は重量部を示す。

【0034】【評価方法】

【0035】〈ゾル性能〉

粘度変化：6日間放置後の粘度（25℃）／初期粘度（25℃）を、東京計器（株）のE型粘度計により測定した。

○…＜2.0

△… 2.0～3.0

×…＞3.0

貯蔵安定性：アクリルゾルを調製して25℃で6日間放置した後に、基材に塗布し塗工性を評価した。

○…塗工可能

△…部分ゲル化により増粘し、塗工が困難

×…ゲル化が進行し、増粘が激しく塗工不可能

【0036】〈塗膜性能〉

非ブリードアウト性：硬化塗膜を形成した後、10℃、1週間保持後の該塗膜表面を指触にて評価した。

○…ブリードアウトなし

×…ブリードアウトあり

塗膜均一性：200℃で焼き付けを45秒間行った後の硬化塗膜の状態を目視にて評価した。

○…ポリマーの熱融着が良好で平滑な塗膜

△…ポリマーの熱融着が一部不良で凹凸のある塗膜

×…ポリマーの熱融着が不良で凹凸の多い塗膜

可撓性：硬化塗膜を形成した後、180度折り曲げて、該塗膜の状態を目視にて評価した。

○…クラックなし

×…クラックあり

【0037】【実施例1】

【モノマー混合物（A1）の調製】イソブチルメタクリレート120部、ブチルアクリレート60部、メチルメタクリレート120部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル（花王（株）製；商品名：エマルゲン90

8

5）6.0部を混合してモノマー混合物（A1）306部を調製した。

【0038】【モノマー混合物（B1）の調製】メチルメタクリレート550部、メタクリル酸7.2部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製；商品名：ベレックスOTP）6部を混合し、モノマー成分（B1）563.2部を調製した。

【0039】【アクリル重合体粒子の製造（6分割滴下重合）】5リットルの4つ口フラスコに、純水1294部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル（花王（株）製；商品名：エマルゲン910）7.8部、過硫酸カリウム1.8部、を投入し、窒素雰囲気中、130rpmで攪拌しながら70℃に昇温した。次に、予め調製したモノマー混合物（A1）の5/12量とモノマー混合物（B1）の1/12量を混合したモノマー混合物を、前記フラスコ中に30分間かけて滴下し、30分間保持し、第一段目の乳化重合を行った。次に、第一段目に重合した粒子をシード粒子として、表1に示す条件で第2段目～第6段目まで滴下・保持を繰り返して乳化重合を行い、1時間保持した。さらに、80℃に昇温して1時間保持後、乳化重合を終了し、乳白色エマルジョン（固形分40.1%）を得た。

【0040】

【表1】

	(A1)	(B1)	滴下時間	保持時間
第1段目	5/12	1/12	30分	30分
第2段目	3/12	1/12	30分	30分
第3段目	3/12	2/12	30分	30分
第4段目	1/12	2/12	30分	30分
第5段目	——	3/12	30分	30分
第6段目	——	3/12	30分	30分

【0041】得られたエマルジョンをスプレードライヤー（大川原化工機社製；商品名：L-8型）を用いてチャンパー入口温度120℃、チャンパー出口温度80℃、アトマイザー回転数25000rpmに設定し、噴霧乾燥を行い粉体化し、平均粒径18μmのアクリル重合体粒子を得た。そこで、この得られた粒子を電子顕微鏡（日本電子（株）製）にて観察した結果、1μm以下の一次粒子が凝集し、18μm前後の球状粒子を形成していた。次に、得られたアクリル重合体粒子100部に、ジオクチルフタレート80部、炭酸カルシウム（竹原化学工業（株）製；商品名：ネオライトSP）70部、ミネラルターベン20部を加えてアクリルゾルを得た。

【0042】このゾルの物性評価をした結果、初期粘度は3200cps、25℃で6日間放置した後の粘度（25℃）は3900cpsであり、貯蔵安定性は実用上十分なものであった。このゾルをブリキ板にナイフコ

ーターを用いて50 $\mu$ m厚に塗布し、200℃で45秒間加熱してゲル化させ、均一な硬化塗膜を得た。この硬化塗膜は10℃で1週間保持した後も可塑剤のブリードはなく、可塑剤との相溶性は良好であった。また、この硬化塗膜は180度折り曲げてもクラックの発生はなく、十分な可撓性を有していた。

\*

\*【0043】[実施例2, 3, 比較例1~4] 実施例1と同じ方法で表2に示す6種類のアクリル重合体粒子を得た。

【0044】

【表2】

		アクリル重合体粒子の組成 (wt.%)		重量比 (A)/(B)
		モノマー成分 (A)	モノマー成分 (B)	
実施例1	A1	iBMA/n-BA/MMA 40/20/40	B1 MMA/MMA 98.6/1.4	35/65
実施例2	A2	iBMA/n-BA/EMA/MMA 50/20/18/12	B2 MMA/EMA/AA 88/10/2	40/60
実施例3	A3	iBMA/n-BA/EMA/MMA/AA 50/20/17/12/1	B3 MMA/MMA 99/1	45/55
比較例1	A2	iBMA/n-BA/EMA/MMA 50/20/18/12	B3 MMA/MMA 99/1	20/80
比較例2	A2	iBMA/n-BA/EMA/MMA 50/20/18/12	B3 MMA/MMA 99/1	75/25
比較例3	A4	iBMA/n-BA/EMA/MMA 12/20/18/55	B3 MMA/MMA 99/1	40/60
比較例4	A2	iBMA/n-BA/EMA/MMA 50/20/18/12	B4 MMA/EMA/MMA 57/42/1	40/60
比較例5	A5	iBMA/n-BA/MMA 40/20/40	B1 MMA/MMA 98.6/1.4	35/65
比較例6	A6	nBMA/n-BA/EMA/MMA 58/17.1/16.6/8.3	B5 MMA/MMA 98.7/1.3	35.2/64.8

【0045】表中の略号は、以下の通りである。

iBMA : イソブチルメタクリレート  
nBMA : ノルマルブチルメタクリレート  
nBA : ノルマルブチルアクリレート  
EMA : エチルメタクリレート  
MMA : メチルメタクリレート  
MAA : メタアクリル酸  
AA : アクリル酸

次に、可塑剤としてジイソノニルフタレートを用いる以外は、実施例1と同様にして、アクリルソル及びこれを用いて硬化塗膜を得た。これらの評価結果は、表3に示す。

【0046】[比較例5] モノマー混合物 (A1) 1/6量と、モノマー混合物 (B1) 1/6量とを混合したモノマー混合物を、第1段目から第6段目までそれぞれ均等に滴下する以外は、実施例1と同様な手段で重合し、グランジェント型組成構造を持たない重合体粒子を得て、アクリルソルを調製した。そして、実施例1と同様にして、得られたアクリルソル、及びこれを用いて硬化塗膜を得た。この評価結果は表3に示す。

【0047】[比較例6] 5リットルの4つ口フラスコに、純水1251部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (花王 (株) 製; 商品名: エマルゲン910) 8.5部、過硫酸カリウム1.0部を投入し、窒素雰囲気中、150rpmで攪拌しながら70℃に昇温し

た。この中に、第1段目の滴下モノマーとして、n-ブチルメタクリレート140部、n-ブチルアクリレート41.4部、エチルメタクリレート40部、メチルメタクリレート20部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム (花王 (株) 製; 商品名: ベレックスOTP) 5部を混合したモノマー混合物 (A6) を2時間かけて全量滴下し、さらに1時間保持して、シード粒子を重合した。

次に最外部のモノマー混合物として、メチルメタクリレート445部、メタクリル酸6部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム (花王 (株) 製; 商品名: ベレックスOTP) 5部を混合したモノマー混合物 (B5) を2時間かけて全量滴下し、さらに2時間保持し、80℃に昇温し1時間保持してシード重合を終了し、コア・シェル型の2層構造を有する重合体粒子含有のエマルションを得た。得られたエマルションを、実施例1と同様に粉体化して得たアクリル重合体粒子を実施例1と同様の可塑剤などを配合して、アクリルソルを作成した。

【0048】得られたアクリルソルは、貯蔵安定性は良好なものの、ゲル化膜が不透明で完全に均一な膜にならず、部分的に層剥離していた。また、ゲル化膜を180度に折り曲げた場合、細かなクラックが発生し、可撓性不足であった。

【0049】

【表3】



	アクリルゾルの性能		塗膜性能		
	粘度変化	貯蔵安定性	非ブリードアウト性	均一性	可撓性
実施例1	○	○	○	○	○
実施例2	○～△	○	○	○	○
実施例3	○	○～△	○	○	○
比較例1	○	○	×	△	×
比較例2	×	×	○	○	○
比較例3	○	○	×	△	×
比較例4	×	×	○	○	○
比較例5	×	×	○	○	○
比較例6	○	○	×	△	×

【0050】比較例1は、モノマー成分(A)のトータル量が少ないため、アクリルゾルの貯蔵安定性は良好なもの、ゲル化した硬化塗膜は可塑剤のブリードアウトが発生した。比較例2は、モノマー成分(B)のトータル量が少ないためアクリル重合体粒子の耐可塑剤性が不足しているため、室温でアクリル重合体粒子の溶解が始まり、アクリルゾルの粘度が上昇し、貯蔵安定性が不良となった。比較例3は、モノマー成分(A)中のMMAの量が多すぎるため、アクリル重合体粒子と可塑剤との相溶性が不足し、ゲル化した硬化塗膜は可塑剤のブリー

ドアウトが発生した。また、比較例4では、モノマー成分(B)中のMMA量が少なすぎたため、室温でアクリル重合体粒子の溶解が始まり、アクリルゾルの粘度が上昇し、貯蔵安定性が不良となった。

【発明の効果】このように、本発明のアクリルゾルは、焼却時に塩化水素ガスを発生することがなく、ジオクチルフタレート、ジイソニルフタレートなど汎用の安価で工業的に有利な可塑剤を用いて、実用に耐えうるプラスチックおよびオルガノゾルを得ることができ、その工業的意義は大である。